

### REMARKS

The patent specification filed in this application (and the parent national stage application SN 09/581,843) was headed "As Originally Filed." That statement, however, was inadvertently erroneous. The paragraph bridging pages 22 and 23 had been amended in the prosecution of the PCT. The specification as amended herein does conform to the PCT specification as originally filed. In the original German language application specification (copy submitted herewith), the paragraph in question appears at page 22, line 25, to page 23, line 3.

There is also submitted herewith a copy of relevant pages from the CAS Registry. They are relevant to the amendment to the specification made above and the issues with respect to the prior art as shall be discussed below.

The fifth page of the CAS Registry extracts shows that the original recitation "di(nonyl)phthalate" was erroneous and the correct compound for CAS No. 68515-46-8 is in fact the "di(hexyl)" ester. Claim 12 has also been amended accordingly.

The claims in this application are now claims 12-16.

Claims 12-15 have been rejected under 35 USC § 102(b) as being anticipated by any of the three Sakurai references of record. This rejection is respectfully traversed.

Applicants previously argued in response to this rejection that the present claims are drawn to specific mixtures of esters of cyclohexane 1,2-dicarboxylic acid. The examiner stated that the way that the claims were written, they were drawn to "compounds." It is believed that that statement was clearly erroneous at the time, and is even more clearly erroneous with respect to the claims as they have now been amended. The language "obtained by the process of" is a more conventional form of product-by-process recitation and, in this case, should not be misinterpreted.

The pages from the CAS Registry submitted herewith are support for applicants' position that the compositions here claimed are specific mixtures of esters. Note descriptions of the starting materials as variously "branched and linear," "C<sub>6-8</sub>-branched alkyl esters," "complex combination" and the like.

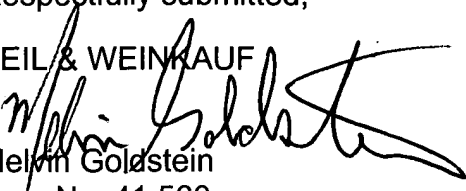
The examiner's statement that "compounds are defined by their atoms and bonds and are not distinguished by the manner with which they are made" would generally be correct. However, in this case, the "compounds" or compositions recited are the products of a process of hydrogenating materials defined as mixtures in the literature, and so themselves are mixtures. The claimed mixtures can not be anticipated by a disclosure of a component of the mixture. See the authorities cited in previous responses.

In light of the foregoing amendments and remarks, it is believed that the rejection of record has been obviated and all of the claims in this application are allowable. Favorable action is respectfully requested.

Please charge any shortage in fees due in connection with the filing of this paper, including Extension of Time fees to Deposit Account No. 11-0345. Please credit any excess fees to such deposit account.

Respectfully submitted,

KEIL & WEINKAUF

  
Melvin Goldstein  
Reg. No. 41,560

1350 Connecticut Ave., N.W.  
Washington, D.C. 20036  
(202)659-0100

MG/kas

**VERSION WITH MARKINGS TO SHOW CHANGES MADE**

**IN THE SPECIFICATION**

Delete the paragraph on page 21, line 24, through page 22, line 4:

~~More preferably, the above explicitly mentioned new C<sub>5</sub>-, C<sub>7</sub>-, C<sub>9</sub>-, C<sub>10</sub>-, C<sub>7-11</sub>-, C<sub>9-11</sub>- and C<sub>7-9</sub>-esters of 1,2-cyclohexanedicarboxylic acids, as being obtainable by hydrogenating the corresponding phthalates and more preferably the hydrogenation products of the commercially available benzenepolycarboxylic acid esters with the trade names Jayflex DINP (CAS No. 68515-48-0), Jayflex DIDP (CAS No. 68515-49-1), Palatinol 9-P, Vestinol 9 (CAS No. 28553-12-0), TOTM-I (CAS No. 3319-31-1), Linplast 68-TM and Palatinol N (CAS No. 28553-12-0) are used as plasticizers in plastics. Among those is in turn preferred to use these compounds or mixtures thereof as plasticizers in mass plastics, such as e.g. PVC and polyolefins, such as polyethylene, polypropylene, polyisoprene and copolymers of ethylene or propylene and 1-butene, 1-hexene and 1-octene.~~

and replace it with the following:

Most preferably, the above mentioned new C<sub>5</sub>-, C<sub>7</sub>-, C<sub>9</sub>-, C<sub>10</sub>-, C<sub>7-11</sub>-, C<sub>9-11</sub>- and C<sub>7-9</sub>-esters of 1,2-cyclohexanedicarboxylic acids, as being obtainable by hydrogenating of the corresponding phthalates and more preferably the hydrogenation products of commercially available benzene polycarboxylic acid esters with the tradenames Jayflex DIDP (CAS No. 68515-48-0), Jayflex DIDP (CAS No. 68515-49-1-), Palatinol 9-P, Vestinol 9 (CAS No. 28553-12-0), TOTM-I (CAS No. 3319-31-1),

Linplast 68-TM and Palatinol N (CAS No. 28553-12-0) are used as plasticizers in plastic. Among these, the use of these compounds or mixtures thereof respectively as plasticizers in mass plastics as for example PVC, PVB, as well as PVAc is preferred.

Page 20, lines 21-22, should be amended as follows:

a [1,2-di-C<sub>9</sub>-ester] 1,2-di-C<sub>6</sub>-ester of cyclohexanedicarboxylic acid, obtainable by hydrogenating the [di(nonyl)phthalate] di(hexyl)phthalate having the CAS No. 68515-46-8;

#### IN THE CLAIMS

Amend claims 12 and 13 as follows:

12. (amended) A dicarboxylic acid diester selected from the group consisting of

cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid di(isopentyl) ester, [obtainable] obtained by the process of hydrogenation of a di(isopentyl)phthalate having the Chemical Abstracts registry number (in the following: CAS No.) 84777-06-0;

cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid di(isoheptyl) ester, obtainable by hydrogenating the di(isoheptyl)phthalate having the CAS No. 71888-89-6;

cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid di(isononyl) ester, obtainable by hydrogenating the di(isononyl)phthalate having the CAS No. 68515-48-0;  
cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid di(isononyl) ester, obtainable by

hydrogenating the di(isononyl)phthalate having the CAS No. 28553-12-0,  
based on n-butene;

cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid di(isononyl) ester, obtainable by  
hydrogenating the di(isononyl)phthalate having the CAS No. 28553-12-0,  
based on isobutene;

a [1,2-di-C<sub>9</sub>-ester] 1,2-di-C<sub>6</sub>-ester of cyclohexanedicarboxylic acid,  
obtainable by hydrogenating the [di(nonyl)phthalate]

di(hexyl)phthalate having the CAS No. 68515-46-8;

cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid di(isodecyl) ester, obtainable by  
hydrogenating a di(isodecyl)phthalate having the CAS No. 68515-49-1;

1,2-di-C<sub>7-11</sub>-ester of cyclohexanedicarboxylic acid, obtainable by  
hydrogenating the corresponding phthalic acid ester having the CAS No.  
68515-42-4;

1,2-di-C<sub>7-11</sub>-ester of cyclohexanedicarboxylic acid, obtainable by  
hydrogenating the di-C<sub>7-11</sub>-phthalates having the following CAS Nos.:  
111381-89-6, 111381-90-9, 111381-91-0, 68515-44-6, 68515-45-7 and  
3648-20-7;

a 1,2-di-C<sub>9-11</sub>-ester of cyclohexanedicarboxylic acid, obtainable by  
hydrogenating a di-C<sub>9-11</sub>-phthalate having the CAS No. 98515-43-5;

a 1,2-di(isodecyl)cyclohexanedicarboxylic acid ester, obtainable by  
hydrogenating a di(isodecyl)phthalate, consisting essentially of  
di-(2-propylheptyl)phthalate; and

a 1,2-di-C<sub>7,9</sub>-cyclohexanedicarboxylic acid ester, obtainable by  
hydrogenating the corresponding phthalic acid ester, which comprises

branched and linear C<sub>7-9</sub>-alkylester groups.

13. (amended) The 1,2-di-C<sub>7-9</sub>-cyclohexanedicarboxylic acid ester of claim 12 which is [obtainable] obtained by hydrogenating a phthalic acid ester selected from the group of

di-C<sub>7,9</sub>-alkylphthalate having the CAS No. 111 381-89-6;

di-C<sub>7</sub>-alkylphthalate having the CAS No. 68515-44-6; and

di-C<sub>9</sub>-alkylphthalate having the CAS No. 68515-45-7.

Add new claim 16 as follows:

16. (new) The method of claim 14, wherein said plastic product is PVB.

**COPY OF ALL CLAIMS**

12. (amended) A dicarboxylic acid diester selected from the group consisting of

cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid di(isopentyl) ester, obtained by the process of hydrogenation of a di(isopentyl)phthalate having the Chemical Abstracts registry number (in the following: CAS No.) 84777-06-0;

cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid di(isoheptyl) ester, obtainable by hydrogenating the di(isoheptyl)phthalate having the CAS No. 71888-89-6;

cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid di(isononyl) ester, obtainable by hydrogenating the di(isononyl)phthalate having the CAS No. 68515-48-0;

cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid di(isononyl) ester, obtainable by hydrogenating the di(isononyl)phthalate having the CAS No. 28553-12-0, based on n-butene;

cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid di(isononyl) ester, obtainable by hydrogenating the di(isononyl)phthalate having the CAS No. 28553-12-0, based on isobutene;

a 1,2-di-C<sub>6</sub>-ester of cyclohexanedicarboxylic acid, obtainable by hydrogenating the di(hexyl)phthalate having the CAS No. 68515-46-8;

cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid di(isodecyl) ester, obtainable by hydrogenating a di(isodecyl)phthalate having the CAS No. 68515-49-1;

1,2-di-C<sub>7-11</sub>-ester of cyclohexanedicarboxylic acid, obtainable by hydrogenating the corresponding phthalic acid ester having the CAS No.

68515-42-4;

1,2-di-C<sub>7-11</sub>-ester of cyclohexanedicarboxylic acid, obtainable by hydrogenating the di-C<sub>7-11</sub>-phthalates having the following CAS Nos.: 111381-89-6, 111381-90-9, 111381-91-0, 68515-44-6, 68515-45-7 and 3648-20-7;

a 1,2-di-C<sub>9-11</sub>-ester of cyclohexanedicarboxylic acid, obtainable by hydrogenating a di-C<sub>9-11</sub>-phthalate having the CAS No. 98515-43-5;

a 1,2-di(isodecyl)cyclohexanedicarboxylic acid ester, obtainable by hydrogenating a di(isodecyl)phthalate, consisting essentially of di-(2-propylheptyl)phthalate; and

a 1,2-di-C<sub>7,9</sub>-cyclohexanedicarboxylic acid ester, obtainable by hydrogenating the corresponding phthalic acid ester, which comprises branched and linear C<sub>7,9</sub>-alkylester groups.

13. (amended) The 1,2-di-C<sub>7,9</sub>-cyclohexanedicarboxylic acid ester of claim 12 which is obtained by hydrogenating a phthalic acid ester selected from the group of

di-C<sub>7,9</sub>-alkylphthalate having the CAS No. 111 381-89-6;

di-C<sub>7</sub>-alkylphthalate having the CAS No. 68515-44-6; and

di-C<sub>9</sub>-alkylphthalate having the CAS No. 68515-45-7.

14. A method of increasing the plasticity of a plastic product which comprises admixing to the plastic a plasticizing amount of at least one of the dicarboxylic acid diesters defined in claim 12.

15. A plastic product comprising a plasticizing amount of at least one of the dicarboxylic acid diesters defined in claim 12.



BRUNNER et al., Serial No. 09/879,456

16. (new) The method of claim 14, wherein said plastic product is PVB.



- 1 -

RECEIVED  
SEP 16 2002  
TECH CENTER 1800-900

September 2, 2002  
NAE19970885PUS1 IB/RI/SE

5                   **Translation of relevant parts of the German PCT-text**  
                    **(paragraph bridging p. 22 and 23)**

Most preferably, the above mentioned new C<sub>5</sub>-, C<sub>7</sub>-, C<sub>9</sub>-, C<sub>10</sub>-, C<sub>7-11</sub>, C<sub>9-11</sub>, and C<sub>7</sub>-  
9-esters of 1,2-cyclohexanedicarboxylic acids, as being obtainable by hydrogen-  
10   ating of the corresponding phthalates and more preferably the hydrogenation  
products of commercially available benzene polycarboxylic acid esters with the  
trade names Jayflex DIDP (CAS No. 68515-48-0), Jayflex DIDP (CAS No.  
68515-49-1), Palatinol 9-P, Vestinol 9 (CAS No. 28553-12-0), TOTM-I (CAS  
No. 3319-31-1), Linplast 68-TM and Palatinol N (CAS No. 28553-12-0) are used  
15   as plasticizers in plastic. Among these, the use of these compounds or mixtures  
thereof respectively as plasticizers in mass plastics as for example PVC, PVB, as  
well as PVAc is preferred.



RECEIVED  
SEP 16 2002  
TECH CENTER 1600/2900

---

5 Verfahren zur Hydrierung von Benzolpolycarbonsäuren oder Derivaten davon unter Verwendung eines Makroporen aufweisenden Katalysators

---

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Benzolpolycarbonsäuren oder Derivaten davon, wie z.B. Estern und/oder Anhydriden, durch Inkontaktbringen einer oder mehrerer Benzolpolycarbonsäuren oder eines oder mehrerer Derivate davon mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Gegenwart  
15 eines Makroporen aufweisenden Katalysators.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch ausgewählte Vertreter der erhaltenen Hydrierungsprodukte an sich, d.h. die entsprechenden Cyclohexanverbindungen, insbesondere Cyclohexandicarbonsäureester und Cyclohexantricarbonsäureester,  
20 insbesondere der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Cyclohexandicarbonsäureester und Cyclohexantricarbonsäureester. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der erhaltenen Cyclohexanpolycarbonsäuren als Weichmacher in Kunststoffen.

25 In der US 5,286,898 und der US 5,319,129 wird Dimethylterephthalat an geträgerten Pd-Katalysatoren, die mit Ni, Pt und/oder Ru versetzt sind, bei Temperaturen  $\geq 140$  °C und einem Druck zwischen 50 und 170 bar zum entsprechenden Hexahydrodimethylterephthalat hydriert. In der DE-A 28 23 165 werden aromatische Carbonsäureester an geträgerten Ni-, Ru-, Rh-, und/ oder Pd-  
30 Katalysatoren zu den entsprechenden cycloaliphatischen Carbonsäure-estern bei 70 bis 250 °C und 30 bis 200 bar hydriert. In der US 3,027,398 wird die Hydrierung

von Dimethylterephthalat an geträgerten Ru-Katalysatoren bei 110 bis 140 °C und 35 bis 105 bar beschrieben.

Die EP-A 0 603 825 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-  
5 Cyclohexandicarbonsäure durch Hydrierung von Terephthalsäure unter Verwendung  
eines geträgerten Palladium-Katalysators, wobei als Träger Aluminiumoxid,  
Siliciumdioxid oder Aktivkohle verwendet wird. Das dort beschriebene Verfahren  
ist insbesondere dadurch charakterisiert, daß die in einer ersten Stufe erhaltene 1,4-  
Cyclohexandicarbonsäure enthaltende Lösung mit Dampf in Kontakt gebracht wird  
10 und dadurch in dieser Lösung enthaltene Verunreinigungen extrahiert werden.  
Dieses Verfahren ist jedoch nur auf Säuren anwendbar, da bei der Anwendung auf  
Derivate, wie z.B. Ester, Anhydride, usw. die Gefahr von Hydrolyse besteht. Die  
Verwendung eines Makroporen aufweisenden Trägers wird in dieser Anmeldung mit  
keinem Wort erwähnt.

15

Bislang wurden als Weichmacher in Kunststoffen, wie z.B. PVC sehr häufig  
Phthalsäureestern, wie z.B. Dibutyl-, Dioctyl- oder Diisononylester der Phthalsäure  
verwendet, wie dies z.B. aus der FR-A 23 97 131 hervorgeht. Diesen wird jedoch  
seit kurzer Zeit nachgesagt, daß sie gesundheitlich nicht unbedenklich sind, sodaß  
20 ihre Verwendung in Kunststoffen zur Verwendung von z.B. Kinderspielzeug immer  
stärker in der Kritik steht und in einigen Ländern bereits verboten ist.

Die Verwendung von einigen Cyclohexan-1,2-dicarbonsäureestern als Weichmacher  
ist ebenfalls aus dem Stand der Technik bekannt. So sind die Verwendung von  
25 Cyclohexandicarbonsäuredimethyl oder -diethylestern (DE-A 28 23 165) und  
Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(2-ethylhexyl)ester (DE-A 12 63 296), als  
Weichmacher in Kunststoffen beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag die primäre Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur  
30 Hydrierung von Benzolpolycarbonsäure(derivate)n, insbesondere Benzoldicarbon-

säureestern unter Verwendung spezifischer Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, mit deren Hilfe die entsprechenden kernhydrierten Derivate, insbesondere Cyclohexandicarbonsäureester mit sehr hoher Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute ohne signifikante Nebenreaktionen erhalten werden können.

5

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung lag in der Bereitstellung neuer Produkte, die durch die erfindungsgemäße Hydrierung von Benzolpolycarbonsäure(derivaten) erhältlich sind, und sich vorzugsweise zur Verwendung als Weichmacher in Kunststoffen eignen sollten.

10

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung einer Benzolpolycarbonsäure oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon durch Inkontaktbringen der Benzolpolycarbonsäure oder des Derivats davon oder des Gemischs aus zwei oder mehr davon mit einem Wasser-

15 stoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger Makroporen aufweist,

20 mit der Maßgabe, daß

sofern Terephthalsäuredimethylester hydriert wird, die Hydrierung mit einem Katalysator, der

als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger,

25 umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine BET-Oberfläche von höchstens 30 m<sup>2</sup>/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysator, beträgt, und das Verhältnis der Oberflächen des Aktivmetalls und des Katalysatorträgers kleiner 0,05 ist, oder

30 einem Katalysator, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in

einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen  
5 mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Anteile der Porenvolumina zu 100% addiert, ausgeschlossen ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung einer Benzolpolycarbonsäure oder eines Derivats davon  
10 oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon, wobei der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine BET-Oberfläche  
15 von höchstens 30 m<sup>2</sup>/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt (Katalysator 1).

Ferner betrifft sie ein derartiges Verfahren, wobei der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zu  
20 sammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von  
25 Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Anteile der Porenvolumina zu 100% addiert (Katalysator 2).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung  
30 ein Verfahren, wie oben definiert, wobei der Katalysator (Katalysator 3) als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems

alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 0,1  $\mu\text{m}$ , und eine BET-  
5 Oberfläche von höchstens 15  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist. Als Träger können prinzipiell alle Träger eingesetzt werden, die Makroporen aufweisen, d.h. Träger, die ausschließlich Makroporen aufweisen sowie solche, die neben Makroporen auch Meso- und/oder Mikroporen enthalten.

- 10 Als Aktivmetall können prinzipiell alle Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Aktivmetalle Platin, Rhodium, Palladium, Cobalt, Nickel oder Ruthenium oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt, wobei insbesondere Ruthenium als Aktivmetall verwendet wird. Unter den ebenfalls verwendbaren Metallen der I. oder VII. oder  
15 aber der I. und der VII. Nebengruppe des Periodensystems, die ebenfalls allesamt prinzipiell verwendbar sind, werden vorzugsweise Kupfer und/oder Rhenium eingesetzt.

Die Begriffe "*Makroporen*" und "*Mesoporen*" werden im Rahmen der vorliegenden  
20 Erfindung so verwendet, wie sie in *Pure Appl. Chem.*, 45, S. 79 (1976) definiert sind, nämlich als Poren, deren Durchmesser oberhalb von 50 nm (Makroporen) oder deren Durchmesser zwischen 2 nm und 50 nm liegt (Mesoporen).

Der Gehalt des Aktivmetalls beträgt im allgemeinen ungefähr 0,01 bis ungefähr 30  
25 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gew.-% und insbesondere ungefähr 0,1 bis ungefähr 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des verwendeten Katalysators, wobei die bei den im folgenden beschriebenen, vorzugsweise eingesetzten Katalysatoren 1 bis 3 vorzugsweise verwendeten Gehalte nochmals bei der Diskussion dieser Katalysatoren einzeln angegeben sind.

30

Der erfindungsgemäß verwendete Begriff "*Benzolpolycarbonsäure oder eines*

*Derivats davon*" umfaßt alle Benzolpolycarbonsäuren an sich, wie z.B. Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, Trimesinsäure, Hemimellitsäure und Pyrromellitsäure und Derivate davon, wobei insbesondere Mono-, Di- und ggf. Tri- und Tetraester, insbesondere Alkylester, und Anhydride zu nennen sind. Die  
5 vorzugsweise eingesetzten Verbindungen werden untenstehend im Abschnitt "Die Verfahrensführung" nochmals kurz erläutert.

Im folgenden sollen nunmehr die vorzugsweise verwendeten Katalysatoren 1 bis 3 detailliert beschrieben werden. Dabei erfolgt die Beschreibung beispielhaft unter  
10 Bezugnahme auf die Verwendung von Ruthenium als Aktivmetall. Die untenstehenden Angaben sind auch auf die anderen verwendbaren Aktivmetalle, wie hierin definiert, übertragbar.

#### 15 KATALYSATOR 1

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 1 können technisch hergestellt werden durch Auftragen mindestens eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und gegebenenfalls mindestens eines Metalls der I. oder VII.  
20 Nebengruppe des Periodensystems auf einem geeigneten Träger.

Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wäßrigen Metallsalzlösungen, wie z.B. wäßrigen Rutheniumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht  
25 werden. Als Metallsalze der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems eignen sich die Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetonate, Chlorokomplexe, Nitritokomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, wobei die Nitrate und Nitrosylnitrate bevorzugt sind.

30 Bei Katalysatoren, die neben dem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems noch weitere Metalle als Aktivmetall auf dem Träger aufgetragen



enthalten, können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

Die mit der Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden anschließend, vorzugsweise bei Temperaturen von 100 bis 150 °C, getrocknet und  
5 wahlweise bei Temperaturen von 200 bis 600 °C, vorzugsweise von 350 bis 450 °C calciniert. Bei getrennter Auftränkung wird der Katalysator nach jedem Tränkschritt getrocknet und wahlweise calciniert, wie oben beschrieben. Die Reihenfolge, in der die Aktivkomponenten aufgetränkt werden, ist dabei frei wählbar.

10

Anschließend werden die beschichteten und getrockneten sowie wahlweise calcinierten Träger durch Behandlung in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei Temperaturen von ungefähr 30 bis ungefähr 600 °C, vorzugsweise von  
15 ungefähr 150 bis ungefähr 450 °C aktiviert. Vorzugsweise besteht der Gasstrom aus 50 bis 100 Vol.-% H<sub>2</sub> und 0 bis 50 Vol.-% N<sub>2</sub>.

Die Metallsalzlösung oder -lösungen werden in einer solchen Menge auf den oder die Träger aufgebracht, daß der Gesamtgehalt an Aktivmetall, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, ungefähr 0,01 bis ungefähr 30 Gew.-%,  
20 vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gew.-%, weiter bevorzugt ungefähr 0,01 bis ungefähr 1 Gew.-%, und insbesondere ungefähr 0,05 bis ungefähr 1 Gew.-% beträgt.

Die Metalloberfläche auf dem Katalysator 1 beträgt dabei insgesamt vorzugsweise  
25 ungefähr 0,01 bis ungefähr 10 m<sup>2</sup>/g, weiter bevorzugt ungefähr 0,05 bis ungefähr 5 m<sup>2</sup>/g und insbesondere ungefähr 0,05 bis ungefähr 3 m<sup>2</sup>/g des Katalysators. Die Metalloberfläche wird mittels der von J. Lemaitre et al. in "*Characterization of Heterogeneous Catalysts*", Hrsg. Francis Delanney, Marcel Dekker, New York 1984, S. 310 - 324, beschriebenen Chemisorptionsverfahren bestimmt.

30

Im erfindungsgemäß verwendeten Katalysator 1 beträgt das Verhältnis der Oberflächen des/der Aktivmetalls/-metalle und des Katalysatorträgers vorzugsweise weniger als ungefähr 0,05, wobei der untere Grenzwert bei ungefähr 0,0005 liegt.

- 5 Die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren verwendbaren Trägermaterialien sind solche, die makroporös sind und einen mittleren Porendurchmesser von mindestens ungefähr 50 nm, vorzugsweise mindestens ungefähr 100 nm, insbesondere mindestens ungefähr 500 nm aufweisen und deren Oberfläche nach BET bei höchstens ungefähr 30 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise höchstens ungefähr 15 m<sup>2</sup>/g,  
10 weiter bevorzugt höchstens ungefähr 10 m<sup>2</sup>/g, insbesondere höchstens ungefähr 5 m<sup>2</sup>/g und weiter bevorzugt höchstens ungefähr 3 m<sup>2</sup>/g liegt. Der mittlere Porendurchmesser des Trägers beträgt vorzugsweise ungefähr 100 nm bis ungefähr 200 µm, weiter bevorzugt ungefähr 500 nm bis ungefähr 50 µm. Die Oberfläche des Trägers beträgt vorzugsweise ungefähr 0,2 bis ungefähr 15 m<sup>2</sup>/g, weiter bevorzugt  
15 ungefähr 0,5 bis ungefähr 10 m<sup>2</sup>/g, insbesondere ungefähr 0,5 bis ungefähr 5 m<sup>2</sup>/g und weiter bevorzugt ungefähr 0,5 bis ungefähr 3 m<sup>2</sup>/g.

- Die Oberfläche des Trägers wird bestimmt nach dem BET-Verfahren durch N<sub>2</sub>-Adsorption, insbesondere nach DIN 66131. Die Bestimmung des mittleren  
20 Porendurchmesser und der Porengrößenverteilung erfolgt durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133.

- Vorzugsweise kann die Porengrößenverteilung des Trägers annähernd bimodal sein, wobei die Porendurchmesserverteilung mit Maxima bei etwa 600 nm und etwa 20  
25 µm bei der bimodalen Verteilung eine spezielle Ausführungsform der Erfindung darstellt.

- Weiter bevorzugt ist ein Träger mit einer Oberfläche von 1,75 m<sup>2</sup>/g, der diese bimodale Verteilung des Porendurchmessers aufweist. Das Porenvolumen dieses  
30 bevorzugten Trägers beträgt vorzugsweise etwa 0,53 ml/g.

Als makroporöses Trägermaterial verwendbar sind beispielsweise Makroporen aufweisende Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder Gemische aus zwei oder mehr davon, wobei Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid vorzugsweise  
5 verwendet werden.

Weitere Details bezüglich Katalysator 1 bzw. zu seiner Herstellung sind der DE-A 196 24 484.6 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

10

#### KATALYSATOR 2

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 2 enthalten ein oder mehrere Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems als Aktivkomponente(n) auf  
15 einem Träger, wie hierin definiert. Bevorzugt werden Ruthenium, Palladium und/oder Rhodium als Aktivkomponente(n) verwendet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 2 können technisch hergestellt werden durch Auftragen mindestens eines Aktivmetalls der VIII. Nebengruppe des  
20 Periodensystems, vorzugsweise Ruthenium oder Palladium und gegebenenfalls mindestens eines Metalls der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems auf einem geeigneten Träger. Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wäßrigen Metallsalzlösungen, wie z.B. Ruthenium- oder Palladiumsalzlösungen, durch  
Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere  
25 geeignete Verfahren erreicht werden. Als Metallsalze zur Herstellung der Metallsalzlösungen eignen sich die Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetonate, Chlorokomplexe, Nitritkomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, wobei die Nitrate und Nitrosylnitrate bevorzugt sind.

30

Bei Katalysatoren, die mehrere Aktivmetalle auf den Träger aufgetragen enthalten,

können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

Die mit der Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden  
5 anschließend getrocknet, wobei Temperaturen von 100 bis 150 °C bevorzugt sind.  
Wahlweise können diese Träger bei Temperaturen von 200 bis 600 °C, vorzugs-  
weise von 350 bis 450 °C calciniert werden. Anschließend werden die beschichteten  
Träger durch Behandlung in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei  
Temperaturen von 30 bis 600 °C, vorzugsweise von 100 bis 450 °C und  
10 insbesondere von 100 bis 300 °C aktiviert. Der Gasstrom besteht vorzugsweise aus  
50 bis 100 Vol.-% H<sub>2</sub> und 0 bis 50 Vol.-% N<sub>2</sub>.

Werden auf die Träger mehrere Aktivmetalle aufgetragen und erfolgt das Auftragen  
nacheinander, so kann der Träger nach jedem Auftragen bzw. Tränken bei Tempe-  
15 raturen von 100 bis 150 °C getrocknet werden und wahlweise bei Temperaturen von  
200 bis 600 °C calciniert werden. Dabei kann die Reihenfolge, in der die Metall-  
salzlösung aufgetragen oder aufgetränkt wird, beliebig gewählt werden.

Die Metallsalzlösung wird in einer solchen Menge auf den/die Träger aufgebracht,  
20 daß der Gehalt an Aktivmetall 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10  
Gew.-%, weiter bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, und insbesondere 0,3 bis 1 Gew.-  
%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt.

Die Metalloberfläche auf dem Katalysator beträgt insgesamt vorzugsweise 0,01 bis  
25 10 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 m<sup>2</sup>/g und weiter bevorzugt 0,05 bis 3 m<sup>2</sup>/g  
des Katalysators. Die Metalloberfläche wurde durch das Chemisorptionsverfahren  
gemessen, wie es in J. Lemaitre et al., "*Characterization of Heterogeneous  
Catalysts*", Hrsg. Francis Delanney, Marcel Dekker, New York (1984), S. 310 -  
324, beschrieben ist.

Im erfindungsgemäß verwendeten Katalysator 2 beträgt das Verhältnis der Oberflächen des mindestens einen Aktivmetalls und des Katalysatorträgers weniger als ungefähr 0,3, vorzugsweise weniger als ungefähr 0,1 und insbesondere ungefähr 0,05 oder weniger, wobei der untere Grenzwert bei ungefähr 0,0005 liegt.

5

Die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 2 verwendbaren Trägermaterialien besitzen Makroporen und Mesoporen.

Dabei weisen die erfindungsgemäß verwendbaren Träger eine Porenverteilung auf,  
10 dergemäß ungefähr 5 bis ungefähr 50%, vorzugsweise ungefähr 10 bis ungefähr 45%, weiter bevorzugt ungefähr 10 bis ungefähr 30 und insbesondere ungefähr 15 bis ungefähr 25% des Porenvolumens von Makroporen mit Porendurchmessern im Bereich von ungefähr 50 nm bis ungefähr 10.000 nm und ungefähr 50 bis ungefähr 95%, vorzugsweise ungefähr 55 bis ungefähr 90%, weiter bevorzugt ungefähr 70  
15 bis ungefähr 90% und insbesondere ungefähr 75 bis ungefähr 85% des Porenvolumens von Mesoporen mit einem Porendurchmesser von ungefähr 2 bis ungefähr 50 nm gebildet werden, wobei sich jeweils die Summe der Anteile der Porenvolumina zu 100% addiert.

20 Das Gesamtporenvolumen der erfindungsgemäß verwendeten Träger beträgt ungefähr 0,05 bis 1,5 cm<sup>3</sup>/g, vorzugsweise 0,1 bis 1,2 cm<sup>3</sup>/g und insbesondere ungefähr 0,3 bis 1,0 cm<sup>3</sup>/g. Der mittlere Porendurchmesser der erfindungsgemäß verwendeten Träger beträgt ungefähr 5 bis 20 nm, vorzugsweise ungefähr 8 bis ungefähr 15 nm und insbesondere ungefähr 9 bis ungefähr 12 nm.

25

Vorzugsweise beträgt die Oberfläche des Trägers ungefähr 50 bis ungefähr 500  
{ m<sup>2</sup>/g, weiter bevorzugt ungefähr 200 bis ungefähr 350 m<sup>2</sup>/g und insbesondere  
ungefähr 250 bis ungefähr 300 m<sup>2</sup>/g des Trägers.

30 Die Oberfläche des Trägers wird nach dem BET-Verfahren durch N<sub>2</sub>-Adsorption, insbesondere nach DIN 66131, bestimmt. Die Bestimmung des mittleren

Porendurchmesser und der Größenverteilung erfolgt durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133.

Obwohl prinzipiell alle bei der Katalysatorherstellung bekannten Trägermaterialien,  
5 d.h. die die oben definierte Porengrößenverteilung aufweisen, eingesetzt werden  
können, werden vorzugsweise Makroporen aufweisende Aktivkohle, Siliciumcarbid,  
Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid,  
Zinkoxid oder deren Gemische, weiter bevorzugt Aluminiumoxid und  
Zirkoniumdioxid, eingesetzt.

10

Weitere Details bezüglich Katalysator 2 bzw. zu seiner Herstellung sind der DE-A  
196 24 485.4 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme  
vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

15

### KATALYSATOR 3

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 3 können technisch hergestellt  
werden durch Auftragen eines Aktivmetalls der VIII. Nebengruppe des  
20 Periodensystems und gegebenenfalls mindestens eines Metalls der I. oder VII.  
Nebengruppe des Periodensystems auf einen geeigneten Träger. Die Auftragung  
kann durch Tränken des Trägers in wäßrigen Metallsalzlösungen, wie z.B.  
Rutheniumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf  
den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht werden. Als  
25 Rutheniumsalze zur Herstellung der Rutheniumsalzlösungen wie auch als  
Metallsalze der I., VII. oder VIII. Nebengruppe eignen sich die Nitrate,  
Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetonate, Chlor-  
okomplexe, Nitritokomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle,  
bevorzugt sind dabei die Nitrate und Nitrosylnitrate.

30

Bei Katalysatoren, die mehrere Metalle auf den Träger aufgetragen enthalten,

können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

Die mit der Rutheniumsalz- bzw. Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten  
5 Träger werden sodann getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von 100 bis 150 °C, und wahlweise bei Temperaturen von 200 bis 600 °C calciniert.

Darauffolgend werden die beschichteten Träger aktiviert durch Behandlung der beschichteten Träger in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei  
10 Temperaturen von 30 bis 600 °C, vorzugsweise von 150 bis 450 °C. Der Gasstrom besteht vorzugsweise aus 50 bis 100 Vol-% H<sub>2</sub> und 0 bis 50 Vol-% N<sub>2</sub>.

Werden auf die Träger neben dem Aktivmetall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems Metalle der I. oder VII. Nebengruppe aufgetragen und erfolgt das  
15 Auftragen nacheinander, so kann der Träger nach jedem Auftragen bzw. Tränken bei Temperaturen von 100 bis 150 °C getrocknet werden und wahlweise bei Temperaturen von 200 bis 600 °C calciniert werden. Dabei kann die Reihenfolge, in der die Metallsalzlösungen aufgetragen oder aufgetränkt werden, beliebig gewählt werden.

20

Die Metallsalzlösung wird in einer solchen Menge auf den oder die Träger aufgebracht, daß 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, an Aktivmetall auf den Träger aufgebracht vorliegen. Vorzugsweise beträgt diese Menge 0,2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 0,5 Gew.-%.

25

Die Metalloberfläche auf dem Katalysator 3 beträgt insgesamt vorzugsweise 0,01 bis 10 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 0,05 bis 3 m<sup>2</sup> pro g des Katalysators.

30 Die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 3 ver-

wendbaren Trägermaterialien sind vorzugsweise solche, die makroporös sind und einen mittleren Porendurchmesser von mindestens  $0,1\ \mu\text{m}$ , vorzugsweise mindestens  $0,5\ \mu\text{m}$ , und eine Oberfläche von höchstens  $15\ \text{m}^2/\text{g}$  aufweisen, vorzugsweise höchstens  $10\ \text{m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt höchstens  $5\ \text{m}^2/\text{g}$ , insbesondere höchstens  $3\ \text{m}^2/\text{g}$ . Bevorzugt liegt der mittlere Porendurchmesser des Trägers in einem Bereich von  $0,1$  bis  $200\ \mu\text{m}$ , insbesondere von  $0,5$  bis  $50\ \mu\text{m}$ . Bevorzugt beträgt die Oberfläche des Trägers  $0,2$  bis  $15\ \text{m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt  $0,5$  bis  $10\ \text{m}^2/\text{g}$ , insbesondere  $0,5$  bis  $5\ \text{m}^2/\text{g}$ , speziell  $0,5$  bis  $3\ \text{m}^2/\text{g}$  des Trägers.

- 10 Die Oberfläche des Trägers wird bestimmt nach dem BET-Verfahren durch  $\text{N}_2$ -Adsorption, insbesondere nach DIN 66131. Die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers und der Porengrößenverteilung erfolgte durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133. Vorzugsweise kann die Porengrößenverteilung des Trägers annähernd bimodal sein, wobei die Porendurchmesserverteilung mit
- 15 Maxima bei etwa  $0,6\ \mu\text{m}$  und etwa  $20\ \mu\text{m}$  bei der bimodalen Verteilung eine spezielle Ausführungsform der Erfindung darstellt.

Besonders bevorzugt ist ein Träger mit einer Oberfläche von etwa  $1,75\ \text{m}^2/\text{g}$ , der diese bimodale Verteilung des Porendurchmessers aufweist. Das Porenvolumen

20 dieses bevorzugten Trägers beträgt vorzugsweise etwa  $0,53\ \text{ml/g}$ .

Als makroporöses Trägermaterial verwendbar sind beispielsweise Makroporen aufweisende Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder deren Gemische.

25 Bevorzugt sind Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid.

Weitere Details bezüglich Katalysator 3 bzw. zu seiner Herstellung sind der DE-A 196 04 791.9 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.



## DIE VERFAHRENSFÜHRUNG

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Hydrierung im allgemeinen bei einer Temperatur von ungefähr 50 bis 250 °C, vorzugsweise ungefähr 70 bis 220  
5 °C durchgeführt. Die dabei verwendeten Drücke liegen in der Regel bei oberhalb von 10 bar, vorzugsweise ungefähr 20 bis ungefähr 300 bar.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei die kontinuierliche Verfahrensdurchführung  
10 bevorzugt ist.

Bei der kontinuierlichen Verfahrensführung beträgt die Menge der (des) zur Hydrierung vorgesehenen Benzolpolycarbonsäure(esters) bzw. des Gemischs aus zwei oder mehr davon vorzugsweise ungefähr 0,05 bis ungefähr 3 kg pro Liter  
15 Katalysator pro Stunde, weiter bevorzugt ungefähr 0,1 bis ungefähr 1 kg pro Liter Katalysator pro Stunde.

Als Hydriergase können beliebige Gase verwendet werden, die freien Wasserstoff enthalten und keine schädlichen Mengen an Katalysatorgiften, wie beispielsweise  
20 CO, aufweisen. Beispielsweise können Reformerabgase verwendet werden. Vorzugsweise wird reiner Wasserstoff als Hydriergas verwendet.

Die erfindungsgemäße Hydrierung kann in Ab- oder Anwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden, d.h. es ist nicht erforderlich, die  
25 Hydrierung in Lösung durchzuführen.

Vorzugsweise wird jedoch ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel eingesetzt. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann jedes geeignete Lösungsmittel- oder Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Die Auswahl ist dabei nicht kritisch, solange  
30 das eingesetzte Lösungs- oder Verdünnungsmittel in der Lage ist, mit der (dem) zu

hydrierenden Benzoldicarbonsäure(ester) eine homogene Lösung zu bilden. Beispielsweise können die Lösungs- oder Verdünnungsmittel auch Wasser enthalten.

Beispiele geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel schließen die folgenden ein:

5

Geradkettige oder cyclische Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie aliphatische Alkohole, in denen der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist.

- 10 Beispiele bevorzugt verwendbarer Alkohole sind i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol und n-Hexanol.

Gemische dieser oder anderer Lösungs- oder Verdünnungsmittel können ebenfalls verwendet werden.

15

Die Menge des eingesetzten Lösungs- oder Verdünnungsmittels ist nicht in besonderer Weise beschränkt und kann je nach Bedarf frei gewählt werden, wobei jedoch solche Mengen bevorzugt sind, die zu einer 10 bis 70 Gew.-%igen Lösung der (des) zur Hydrierung vorgesehenen Benzoldicarbonsäure(esters) führen.

20

- Besonders bevorzugt wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens das bei der Hydrierung gebildete Produkt, also das entsprechende Cyclohexanderivat als Lösungsmittel eingesetzt, gegebenenfalls neben anderen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. In jedem Fall kann ein Teil des im Verfahren gebildeten Produkts
- 25 der noch zu hydrierenden Benzolpolycarbonsäure oder des Derivats davon beigemischt werden. Bezogen auf das Gewicht der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindung wird vorzugsweise die 1- bis 30fache, besonders bevorzugt die 5- bis 20fache, insbesondere die 5- bis 10fache Menge des Umsetzungsproduktes als Lösungs- oder Verdünnungsmittel zugemischt.

30

Wie bereits oben ausgeführt, umfaßt der erfindungsgemäß verwendete Begriff

*"Benzolpolycarbonsäuren oder Derivate davon"* sowohl die jeweiligen Benzolpolycarbonsäuren an sich sowie Derivate davon, wobei insbesondere Mono-, Di- oder ggf. Tri- oder Tetraester sowie Anhydride der Benzolpolycarbonsäuren zu nennen sind. Die eingesetzten Ester sind Alkyl-, Cycloalkyl- sowie Alkoxyalkylester, wobei  
5 die Alkyl-, Cycloalkyl- sowie Alkoxyalkylgruppen in der Regel 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 und besonders bevorzugt 3 bis 18 Kohlenstoffatome umfassen und verzweigt oder linear sein können.

Im einzelnen sind zu nennen:

- 10 Terephthalsäurealkylester, wie z.B. Terephthalsäuremonomethylester, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäurediethylester, Terephthalsäuredi-n-propylester, Terephthalsäuredi-n-butylester, Terephthalsäuredi-tert-butylester, Terephthalsäurediisobutylester, Terephthalsäuremonoglykolester, Terephthalsäurediglykolester, Terephthalsäuredi-n-octylester, Terephthalsäurediisooctylester,  
15 Terephthalsäuremono-2-ethylhexylester, Terephthalsäuredi-2-ethylhexylester, Terephthalsäuredi-n-nonylester, Terephthalsäurediisononylester, Terephthalsäuredi-n-decylester, Terephthalsäuredi-n-undecylester, Terephthalsäurediisodecylester, Terephthalsäurediisododecylester, Terephthalsäuredi-n-octadecylester, Terephthalsäurediisooctadecylester, Terephthalsäuredi-n-eicosylester, Terephthalsäuremonocyclohexylester, Terephthalsäuredicyclohexylester;  
20

- Phthalsäurealkylester, wie z.B. Phthalsäuremonomethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, Phthalsäuredi-n-propylester, Phthalsäuredi-n-butylester, Phthalsäuredi-tert.-butylester, Phthalsäurediisobutylester, Phthalsäuremonoglykolester, Phthalsäurediglykolester, Phthalsäuredi-n-octylester, Phthalsäurediisooctylester, Phthalsäuredi-2-ethylhexylester, Phthalsäuredi-n-nonylester, Phthalsäurediisononylester, Phthalsäuredi-n-decylester, Phthalsäurediisodecylester, Phthalsäuredi-n-undecylester, Phthalsäurediisododecylester, Phthalsäuredi-n-octadecylester, Phthalsäurediisooctadecylester, Phthalsäuredi-n-eicosylester,  
30 Phthalsäuremonocyclohexylester, Phthalsäuredicyclohexylester;

Isophthalsäurealkylester, wie z.B. Isophthalsäuremonomethylester, Isophthalsäure-  
dimethylester, Isophthalsäurediethylester, Isophthalsäuredi-n-propylester, Isophthal-  
säuredi-n-butylester, Isophthalsäuredi-tert.-butylester, Isophthalsäurediisobutylester,  
Isophthalsäuremonoglykolester, Isophthalsäurediglykolester, Isophthalsäuredi-n-  
5 octylester, Isophthalsäurediisooctylester, Isophthalsäuredi-2-ethylhexylester,  
Isophthalsäuredi-n-nonylester, Isophthalsäurediisononylester, Isophthalsäuredi-n-  
decylester, Isophthalsäurediisodecylester, Isophthalsäuredi-n-undecylester,  
Isophthalsäurediisododecylester, Isophthalsäuredi-n-octadecylester, Isophthalsäu-  
rediisooctadecylester, Isophthalsäuredi-n-eicosylester, Isophthalsäuremonocycloh-  
10 exylester, Isophthalsäuredicyclohexylester.

Trimellitsäurealkylester, wie z.B. Trimellitsäuremonomethylester, Trimellitsäure-  
dimethylester, Trimellitsäurediethylester, Trimellitsäuredi-n-propylester,  
Trimellitsäuredi-n-butylester, Trimellitsäuredi-tert-butylester, Trimellitsäuredi-  
15 sobutylester, Trimellitsäuremonoglykolester, Trimellitsäurediglykolester, Trimellit-  
säuredi-n-octylester, Trimellitsäurediisooctylester, Trimellitsäuredi-2-ethylhex-  
ylester, Trimellitsäuredi-n-nonylester, Trimellitsäurediisononylester, Trimellitsäure-  
di-n-decylester, Trimellitsäurediisodecylester, Trimellitsäuredi-n-undecylester,  
Trimellitsäurediisododecylester, Trimellitsäuredi-n-octadecyl- ester, Trimellitsäure-  
20 diisooctadecylester, Trimellitsäuredi-n-eicosylester, Trimellitsäuremonocyclohexyle-  
ster, Trimellitsäuredicyclohexylester sowie Trimellitsäuretrimethylester,  
Trimellitsäuretriethylester, Trimellitsäuretri-n-propylester, Trimellitsäuretri-n-  
butylester, Trimellitsäuretri-tert-butylester, Trimellitsäuretriisobutylester,  
Trimellitsäuretriglykolester, Trimellitsäuretri-n-octylester, Trimellitsäure-  
25 triisooctylester, Trimellitsäuretri-2-ethylhexylester, Trimellitsäuretri-n-nonylester,  
Trimellitsäuretriisododecylester, Trimellitsäuretri-n-undecylester, Trimellitsäure-  
triisododecylester, Trimellitsäuretri-n-octadecylester, Trimellitsäuretriisooctadecyle-  
ster, Trimellitsäuretri-n-eicosylester, Trimellitsäuretricyclohexylester.

30 Trimesinsäurealkylester, wie z.B. Trimesinsäuremonomethylester, Trimesinsäuredi-  
methylester, Trimesinsäurediethylester, Trimesinsäuredi-n-propylester, Trimesinsäu-

redi-n-butylester, Trimesinsäuredi-tert-butylester, Trimesinsäurediisobutylester, Trimesinsäuremonoglykolester, Trimesinsäurediglykolester, Trimesinsäuredi-n-octylester, Trimesinsäurediisooctylester, Trimesinsäuredi-2-ethylhexylester, Trimesinsäuredi-n-nonylester, Trimesinsäurediisononylester, Trimesinsäuredi-n-  
5 decylester, Trimesinsäurediisodecylester, Trimesinsäuredi-n-undecylester, Trimesinsäurediisododecylester, Trimesinsäuredi-n-octadecylester, Trimesinsäurediisooctadecylester, Trimesinsäuredi-n-eicosylester, Trimesinsäuremonocyclohexylester, Trimesinsäuredicyclohexylester, sowie Trimesinsäuretrimethylester, Trimesinsäuretriethylester, Trimesinsäuretri-n-propylester, Trimesinsäuretri-n-butylester,  
10 Trimesinsäuretri-tert-butylester, Trimesinsäuretriisobutylester, Trimesinsäuretriglykolester, Trimesinsäuretri-n-octylester, Trimesinsäuretriisooctylester, Trimesinsäuretri-2-ethylhexylester, Trimesinsäuretri-n-nonylester, Trimesinsäuretriisododecylester, Trimesinsäuretri-n-undecylester, Trimesinsäuretriisododecylester, Trimesinsäuretri-n-octadecylester, Trimesinsäuretriisooctadecylester, Trimesinsäuretri-n-eicosylester, Trimesinsäuretricyclohexylester.

Hemimellitsäurealkylester, wie z.B. Hemimellitsäuremonomethylester, Hemimellitsäuredimethylester, Hemimellitsäurediethylester, Hemimellitsäuredi-n-propylester, Hemimellitsäuredi-n-butylester, Hemimellitsäuredi-tert-butylester, Hemimellitsäurediisobutylester, Hemimellitsäuremonoglykolester, Hemimellitsäurediglykolester, Hemimellitsäuredi-n-octylester, Hemimellitsäurediisooctylester, Hemimellitsäuredi-2-ethylhexylester, Hemimellitsäuredi-n-nonylester, Hemimellitsäurediisononylester, Hemimellitsäuredi-n-decylester, Hemimellitsäurediisodecylester, Hemimellitsäuredi-n-undecylester, Hemimellitsäurediisododecylester, Hemimellitsäuredi-n-octadecylester,  
25 ster, Hemimellitsäurediisooctadecylester, Hemimellitsäuredi-n-eicosylester, Hemimellitsäuremonocyclohexylester, Hemimellitsäuredicyclohexylester, sowie Hemimellitsäuretrimethylester, Hemimellitsäuretriethylester, Hemimellitsäuretri-n-propylester, Hemimellitsäuretri-n-butylester, Hemimellitsäuretri-tert-butylester, Hemimellitsäuretriisobutylester, Hemimellitsäuretriglykolester, Hemimellitsäuretri-n-octylester, Hemimellitsäuretriisooctylester, Hemimellitsäuretri-2-ethylhexylester, Hemimellitsäuretri-n-nonylester, Hemimellitsäuretriisododecylester, Hemimellitsäuretri-n-eicosylester, Hemimellitsäuretricyclohexylester.

säuretri-n-undecylester, Hemimellitsäuretriisododecylester, Hemimellitsäuretri-n-octadecylester, Hemimellitsäuretriisooctadecylester, Hemimellitsäuretri-n-eicosylester, Hemimellitsäuretricyclohexylester.

- 5 Pyromellitsäurealkylester, wie z.B. Pyromellitsäuremonomethylester, Pyromellitsäuredimethylester, Pyromellitsäurediethylester, Pyromellitsäuredi-n-propylester, Pyromellitsäuredi-n-butylester, Pyromellitsäuredi-tert.-butylester, Pyromellitsäurediisobutylester, Pyromellitsäuremonoglykolester, Pyromellitsäurediglykolester, Pyromellitsäuredi-n-octylester, Pyromellitsäurediisooctylester, Pyromellitsäuredi-2-ethylhexylester, Pyromellitsäuredi-n-nonylester, Pyromellitsäurediisononylester, Pyromellitsäuredi-n-decylester, Pyromellitsäurediisododecylester, Pyromellitsäuredi-n-undecylester, Pyromellitsäurediisododecylester, Pyromellitsäuredi-n-octadecylester, Pyromellitsäurediisooctadecylester, Pyromellitsäuredi-n-eicosylester, Pyromellitsäuremonocyclohexylester, Pyromellitsäuretrimethylester, Pyromellitsäuretriethylester, Pyromellitsäuretri-n-propylester, Pyromellitsäuretri-n-butylester, Pyromellitsäuretri-tert-butylester, Pyromellitsäuretriisobutylester, Pyromellitsäuretriglykolester, Pyromellitsäuretri-n-octylester, Pyromellitsäuretriisooctylester, Pyromellitsäuretri-2-ethylhexylester, Pyromellitsäuretri-n-nonylester, Pyromellitsäuretriisododecylester, Pyromellitsäuretri-n-undecylester, Pyromellitsäuretriisododecylester, Pyromellitsäuretri-n-octadecylester, Pyromellitsäuretriisooctadecylester, Pyromellitsäuretri-n-eicosylester, Pyromellitsäuretricyclohexylester, sowie Pyromellitsäuretetramethylester, Pyromellitsäuretetraethylester, Pyromellitsäuretetra-n-propylester, Pyromellitsäuretetra-n-butylester, Pyromellitsäuretetra-tert-butylester, Pyromellitsäuretetraisobutylester, Pyromellitsäuretetraglykolester, Pyromellitsäuretetra-n-octylester, Pyromellitsäuretetraisooctylester, Pyromellitsäuretetra-2-ethylhexylester, Pyromellitsäuretetra-n-nonylester, Pyromellitsäuretetraisododecylester, Pyromellitsäuretetra-n-undecylester, Pyromellitsäuretetraisododecylester, Pyromellitsäuretetra-n-octadecylester, Pyromellitsäuretetraisooctadecylester, Pyromellitsäuretetra-n-eicosylester, Pyromellitsäuretetracyclohexylester.

30

Anhydride der Phthalsäure, Trimellitsäure, Hemimellitsäure und Pyromellitsäure.

Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehr dieser Verbindungen - eingesetzt werden.

Bei den erfindungsgemäß erhaltenen Produkten handelt es sich dabei stets um die  
5 entsprechenden Cyclohexanpolycarbonsäuren oder  
Cyclohexanpolycarbonsäurederivate.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die folgenden neuen  
Cyclohexanpolycarbonsäuren oder Cyclohexanpolycarbonsäurederivate an sich:

10

Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isopentyl)ester, erhältlich durch Hydrierung von  
Di(isopentyl)phthalat mit der Chemical Abstracts Registry- Nummer (im folgenden:  
CAS Nr.) 84777-06-0;

15 Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isoheptyl)ester, erhältlich durch Hydrierung von  
Di(isoheptyl)phthalat mit der CAS Nr. 71888-89-6;

Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isononyl)ester, erhältlich durch Hydrierung eines  
Di(isononyl)phthalts mit der CAS Nr. 68515-48-0;

Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isononyl)ester, erhältlich durch Hydrierung eines  
Di(isononyl)phthalats mit der CAS Nr. 28553-12-0, basierend auf n-Buten;

20 Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isononyl)ester, erhältlich durch Hydrierung eines  
Di(isononyl)phthalats mit der CAS Nr. 28553-12-0 basierend auf Isobuten;

ein 1,2-Di-C<sub>9</sub>-Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung eines  
Di(nonyl)phthalts mit der CAS Nr. 68515-46-8;

25 ein Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isodecyl)ester erhältlich durch Hydrierung eines  
Di(isodecyl)phthalats mit der CAS Nr. 68515-49-1;

ein 1,2-Di-C<sub>7-11</sub>-Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung des  
entsprechenden Phthalsäureesters mit der CAS Nr. 68515-42-4;

ein 1,2-Di-C<sub>7-11</sub>-Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung der  
Di-C<sub>7-11</sub>-Phthalate mit folgenden CAS Nr.

30 111 381-89-6,

111 381 90-9,

- 111 381 91-0,  
68515-44-6,  
68515-45-7 und  
3648-20-7;
- 5 ein 1,2-Di- $C_{9-11}$ -Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung eines Di- $C_{9-11}$ -Phthalats mit der CAS Nr. 98515-43-5;  
ein 1,2-Di(isodecyl)cyclohexandicarbonsäureester, erhältlich durch Hydrierung eines Di(isodecyl)phthalats, das hauptsächlich aus Di-(2-propylheptyl)phthalat besteht;  
ein 1,2-Di- $C_{7,9}$ -Cyclohexandicarbonsäureester, erhältlich durch Hydrierung des  
10 entsprechenden Phthalsäureesters, der verzweigt-kettige oder lineare  $C_{7,9}$ -Alkylestergruppen aufweist; entsprechende beispielsweise als Ausgangsprodukte verwendbare Phthalsäureester haben die folgende CAS Nr.:
- Di- $C_{7,9}$ -Alkylphthalat mit der CAS Nr. 111 381-89-6;  
Di- $C_7$ -Alkylphthalat mit der CAS Nr. 68515-44-6; und  
15 Di- $C_9$ -Alkylphthalat mit der CAS Nr. 68515-45-7.

Darüberhinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung von Cyclohexanpolycarbonsäureestern, insbesondere der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren  
20 erhaltenen Cyclohexanpolycarbonsäureester als Weichmacher in Kunststoffen, wobei hier allgemein Diester und Triester mit Alkylgruppen mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt und die oben genannten, individuell aufgeführten Ester mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen insbesondere bevorzugt sind.

- 25 Weiter bevorzugt werden die oben explizit aufgeführten neuen  $C_5$ -,  $C_7$ -,  $C_9$ -,  $C_{10}$ -,  $C_{7-11}$ -,  $C_{9-11}$ - und  $C_{7,9}$ -Ester der 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, die durch Hydrierung der entsprechenden Phthalate erhältlich sind und weiter bevorzugt die Hydrierungsprodukte der kommerziell erhältlichen Benzolcarbonsäureester mit den Handelsnamen Jayflex DINP (CAS Nr. 68515-48-0), Jayflex DIDP (CAS Nr.  
30 68515-49-1), Palatinol 9-P, Vestinol 9 (CAS Nr. 28553-12-0), TOTM-I (CAS Nr. 3319-31-1), Linplast 68-TM und Palatinol N (CAS Nr. 28553-12-0) als



Weichmacher in Kunststoffen eingesetzt. Darunter bevorzugt ist wiederum die Verwendung dieser Verbindungen bzw. von Gemische daraus als Weichmacher in Massenkunststoffen, wie z.B. PVC, PVB, sowie PVAc.

- 5 Verglichen mit den bislang hauptsächlich als Weichmacher verwendeten Phthalaten besitzen die erfindungsgemäß verwendeten Cyclohexanpolycarbonsäure(derivate) eine niedrigere Dichte und Viskosität und führen u.a. zu einer Verbesserung der Kälteflexibilität des Kunststoffs gegenüber der Verwendung der entsprechenden Phthalate als Weichmacher, wobei Eigenschaften wie Shore A-Härte und
- 10 mechanische Eigenschaften der resultierenden Kunststoffe identisch zu denen sind, die bei Verwendung von Phthalaten resultieren. Ferner besitzen die erfindungsgemäß verwendeten Cyclohexanpolycarbonsäure(derivate) ein besseres Verarbeitungsverhalten im Dry-Blend und als Folge eine erhöhte Produktionsgeschwindigkeit sowie in Plastisol-Verarbeitungen Vorteile durch eine
- 15 deutlich niedrigere Viskosität gegenüber den entsprechenden Phthalaten.

Im folgenden soll nunmehr das erfindungsgemäße Verfahren anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

20

## BEISPIELE

### Herstellungsbeispiel

- 25 Ein meso-/makroporöser Aluminiumoxidträger in Form von 4 mm-Extrudaten, der eine BET-Oberfläche von 238 m<sup>2</sup>/g und ein Porenvolumen von 0,45 ml/g besaß, wurde mit einer wäßrigen Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung, die eine Konzentration von 0,8 Gew.-% aufwies, getränkt. 0,15 ml/g (ungefähr 33% des Gesamtvolumens) der Poren des Trägers besaßen einen Durchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000
- 30 nm und 0,30 ml/g (ungefähr 67% des Gesamt Porenvolumens) der Poren des

Trägers wiesen einen Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm auf. Das während des Tränkens vom Träger aufgenommene Lösungsvolumen entsprach dabei in etwa dem Porenvolumen des verwendeten Trägers.

- 5 Anschließend wurde der mit der Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung getränkte Träger bei 120 °C getrocknet und bei 200 °C im Wasserstrom aktiviert (reduziert). Der so hergestellte Katalysator enthielt 0,05 Gew.-% Ruthenium, bezogen auf das Gewicht des Katalysators.

#### 10 Beispiel 1

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators gemäß Herstellungsbeispiel in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 197 g (0,5 mol) Diisooctylphthalat versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei  
15 einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (4 h). Der Reaktor wurde anschließend entspannt. Der Umsatz des Diisooctylphthalats betrug 100%. Die Ausbeute an Di- isooctylhexahydrophthalat lag bei 99,7%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Diisooctylphthalats.

20

#### Beispiel 2

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators in einem  
25 Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 194 g (0,46 mol) Diisononylphthalat versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 100 bar und einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (10 h). Anschließend wurde der Reaktor entspannt. Der Umsatz an Diisononylphthalat betrug 100%. Die  
30 Ausbeute an Diisononylhexahydrophthalat lag bei 99,5%, bezogen auf die

Gesamtmenge des eingesetzten Diisononylphthalats.

### 5 Beispiel 3

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators gemäß Herstellungsbeispiel in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 195 g (2,3 mol) Diisododecylphthalat versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff  
10 bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (4 h). Der Reaktor wurde anschließend entspannt. Der Umsatz an Diisododecylphthalat betrug 100%. Die Ausbeute an Di- isododecylhexahydrophthalat lag bei 99,5%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Diisododecylphthalat.

15

### Beispiel 4

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators in einem  
20 Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 38,4 g (0,2 mol) Isophthalsäuredimethylester, gelöst in 100 g THF, versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz des  
25 Isophthalsäuredimethylesters betrug 95,3%. Die Ausbeute an Hexahydro-Isophthalsäuredimethylester lag bei 95,3%.

#### Beispiel 5

5 In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 25,2 g (0,1 mol) Trimesinsäuretrimethylester, gelöst in 100 g THF, versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 120 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr auf-  
10 nommen wurde, und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz des Trimesinsäuretrimethylesters betrug 97%. Die Ausbeute an Hexahydro-Trimesinsäuretrimethylester lag bei 93%.

#### 15 Beispiel 6

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 25,2 g (0,1 mol) Trimellitsäuretrimethylester, gelöst in 100 g THF, versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem  
20 Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 120 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz des Trimellitsäuretrimethylesters betrug 35%. Die Ausbeute an Hexahydro-Trimellitsäuretrimethylester lag bei 33%.

25

#### Beispiel 7

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators in einem  
30 Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 10,0 g (0,03 mol) Pyromellitsäure-

tetramethylester, gelöst in 100 g THF, versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz des  
5 Pyromellitsäuretetramethylesters betrug 45%. Die Ausbeute an Hexahydro-Pyromellitsäuretetramethylester lag bei 44%.

#### Beispiel 8

10

In einem 1,2 l-Druckreaktor wurden 53 g des geträgerten Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 800 g (1,9 mol) Jayflex DINP (CAS Nr. 68515-48-0) versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 100°C durchgeführt. Es  
15 wurde so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (6 h) und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz an Jayflex DINP betrug 100%. Die Ausbeute des entsprechenden Cyclohexandicarbonsäureesters lag bei 99,5%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Jayflex DINP.

20

#### Beispiel 9

In einem 0,3 l-Druckreaktor wurden 10 g des geträgerten Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 150 g (0,35 mol) Palatinol 9-P versetzt.  
25 Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 120°C durchgeführt. Es wurde so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (2 h) und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz an Palatinol 9-P betrug 100%. Die Ausbeute des entsprechenden Cyclohexandicarbonsäureesters lag bei 99,4%, bezogen auf die  
30 Gesamtmenge des eingesetzten Palatinol 9-P (1,2-Di(nonyl, linear und verzweigt)-

benzoldicarbonsäureester).

#### Beispiel 10

- 5 In einem 1,2 l-Druckreaktor wurden 53 g des geträgerten Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 780 g (1,87 mol) Vestinol 9 (CAS Nr. 28553-12-0) versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 120°C durchgeführt. Es wurde so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (4 h) und der
- 10 Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz an Vestinol 9 betrug 100%. Die Ausbeute des entsprechenden Cyclohexandicarbonsäureesters lag bei 99,4%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Vestinol 9.

#### 15 Beispiel 11

- In einem 1,2 l-Druckreaktor wurden 53 g des geträgerten Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 760 g (1,7 mol) Jayflex DIDP (CAS Nr. 68515-49-1) versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem kon-
- 20 stanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 100°C durchgeführt. Es wurde so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (10 h) und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz an Jayflex DIDP betrug 100%. Die Ausbeute des entsprechenden Cyclohexandicarbonsäureesters lag bei 99,5%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Jayflex DIDP.

25

#### Beispiel 12

- In einem 1,2 l-Druckreaktor wurden 53 g des geträgerten Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 800 g (1,56 mol) TOTM-I (1,2,4-Tri(2-
- 30 ethylhexyl)benzoltricarbonsäureester) versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem

Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 100°C durchgeführt. Es wurde so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (20 h) und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz an TOTM-I betrug 95%. Die Ausbeute des entsprechenden Cyclohexandicarbonsäureesters lag bei 94%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten TOTM-I.

### Beispiel 13

10 In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des geträgerten Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 150 g (0,32 mol) Linplast 68-TM (1,2,4-Tri(lineare C<sub>6,8</sub>-alkyl)benzoltricarbonsäureester) versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 120°C durchgeführt. Es wurde so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (11 h) und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz an Linplast 68-TM betrug 100%. Die Ausbeute des entsprechenden Cyclohexandicarbonsäureesters lag bei 99,2%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Linplast 68-TM.

### 20 Beispiel 14

Ein senkrecht stehendes Hochdruckrohr aus Edelstahl mit einem inneren Durchmesser von 30 mm und einer Länge von 2,2 m wurde mit 1,4 l des geträgerten Ru-Katalysators gefüllt. Im Fall der Sumpffahrweise wurden 0,45 kg/h Palatinol N (CAS Nr. 28553-12-0) mit reinem Wasserstoff bei einer mittleren Temperatur von 125°C und einem Druck von 200 bar von unten nach oben durch den Reaktor gepumpt. Ein Teil des Reaktionsproduktes wurde nach Verlassen des Hochdruckreaktors zusammen mit neuem Palatinol N erneut in den Reaktor gepumpt, das restliche Reaktionsprodukt in einem Auffangbehälter entspannt.

30 Abgaskontrolliert wurde mit einem 20%-igem Überschuß des theoretisch benötigten

Wasserstoffs hydriert. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsaustrages zeigte, daß Palatinol N zu 99,5% umgesetzt worden war. Der entsprechende Cyclohexandicarbonsäureester konnte mit einer Selektivität von 99,2% erhalten werden. Um die verbleibenden 0,5% Palatinol N aus dem Reaktionsaustrag zu  
5 entfernen, wurde dieser mit 1 kg/h von unten nach oben durch den Reaktor gepumpt und der Austrag in einen Auffangbehälter entspannt. Die Wasserstoffzudosierung wurde wie oben beschrieben beibehalten. Palatinol N konnte danach nicht mehr im Austrag nachgewiesen werden. Die Selektivität zum entsprechenden Cyclohexandicarbonsäureester betrug nach der zweiten Hydrierung 99%. Als  
10 Nebenkomponenten konnten etwa 1% Leichtsieder (Komponenten mit einem niedrigeren Siedepunkt, als der des Cyclohexandicarbonsäureester) nachgewiesen werden. Diese liessen sich mittels Wasserdampfdestillation bei 170°C und einem Druck von 50 mbar abreichern. Der Reaktionsaustrag bestand nach dieser Aufarbeitung aus 99,7% Cyclohexandicarbonsäureester.



## Patentansprüche

5

### 1. Verfahren zur Hydrierung

einer Benzolpolycarbonsäure oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon durch Inkontaktbringen der Benzolpolycarbonsäure  
10 oder des Derivats davon oder des Gemischs aus zwei oder mehr davon mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt,  
15 dadurch gekennzeichnet, daß der Träger Makroporen aufweist, mit der Maßgabe, daß,  
sofern Terephthalsäuredimethylester hydriert wird, die Hydrierung mit einem Katalysator, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems,  
20 aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine BET-Oberfläche von höchstens 30 m<sup>2</sup>/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt, wobei das Verhältnis der Oberflächen des Aktivmetalls und des Katalysatorträgers kleiner 0,05 ist,  
25 und/oder  
eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis  
30 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolu-

mens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Anteile der Porenvolumina zu 100% addiert, ausgeschlossen ist.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine  
10 BET-Oberfläche von höchstens 30 m<sup>2</sup>/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysator, beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als  
15 Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen  
20 mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Anteile Porenvolumina zu 100% addiert.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, um-  
30 faßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 0,1 µm, und eine BET-Oberfläche von höchstens 15 m<sup>2</sup>/g aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Benzolpolycarbonsäure oder das Derivat davon ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Mono- und Dialkylestern der Phthalsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure, Mono-, Di- und Trialkylestern der Trimellitsäure, der Trimesinsäure und Hemimellitsäure, Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylestern der Pyrromellitsäure, wobei die Alkylgruppen linear oder verzweigt sein können und jeweils 3 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen, Anhydriden der Phthalsäure, Trimellitsäure und Hemimellitsäure, Pyrromellitsäuredianhydrid und Gemischen aus zwei oder mehr davon.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon enthält.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung kontinuierlich durchgeführt wird.
9. Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isopentyl)ester, erhältlich durch Hydrierung von Di(isopentyl)phthalat mit der Chemical Abstracts Registry- Nummer (im folgenden: CAS Nr.) 84777-06-0;  
Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isoheptyl)ester, erhältlich durch Hydrierung von Di(isoheptyl)phthalat mit der CAS Nr. 71888-89-6;  
Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isononyl)ester, erhältlich durch Hydrierung eines Di(isononyl)phthalats mit der CAS Nr. 68515-48-0;  
Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isononyl)ester, erhältlich durch Hydrierung

- eines Di(isononyl)phthalats mit der CAS Nr. 28553-12-0, basierend auf n-Buten;
- Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isononyl)ester, erhältlich durch Hydrierung eines Di(isononyl)phthalats mit der CAS Nr. 28553-12-0, basierend auf
- 5 Isobuten;
- ein 1,2-Di-C<sub>9</sub>-Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung eines Di(nonyl)phthalats mit der CAS Nr. 68515-46-8;
- ein Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isodecyl)ester erhältlich durch Hydrierung eines Di(isodecyl)phthalats mit der CAS Nr. 68515-49-1;
- 10 ein 1,2-Di-C<sub>7-11</sub>-Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung des entsprechenden Phthalsäureesters mit der CAS Nr. 68515-42-4;
- ein 1,2-Di-C<sub>7-11</sub>-Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung der Di-C<sub>7-11</sub>-Phthalate mit folgenden CAS Nr.:
- 111 381-89-6,
- 15 111 381 90-9,
- 111 381 91-0,
- 68515-44-6,
- 68515-45-7 und
- 3648-20-7;
- 20 ein 1,2-Di-C<sub>9-11</sub>-Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung eines Di-C<sub>9-11</sub>-Phthalats mit der CAS Nr. 98515-43-5;
- ein 1,2-Di(isodecyl)cyclohexandicarbonsäureester, erhältlich durch Hydrierung eines Di(isodecyl)phthalats, das hauptsächlich aus Di-(2-propylheptyl)phthalat besteht;
- 25 ein 1,2-Di-C<sub>7-9</sub>-Cyclohexandicarbonsäureester, erhältlich durch Hydrierung des entsprechenden Phthalsäureesters, der verzweigt-kettige oder lineare C<sub>7-9</sub>-Alkylestergruppen aufweist.
10. Verwendung eines Cyclohexandicarbonsäureesters oder eines
- 30 Cyclohexantricarbonsäureesters oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon als Weichmacher in Kunststoffen.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 9 umfaßt.

## Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung einer Benzolpolycarbonsäure oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon durch Inkontaktbringen der Benzolpolycarbonsäure oder des Derivats davon oder des Gemischs aus zwei oder mehr davon mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger Makroporen aufweist, mit der Maßgabe, daß,

- 15 sofern Terephthalsäuredimethylester hydriert wird, die Hydrierung mit einem Katalysator, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine BET-Oberfläche von höchstens 30 m<sup>2</sup>/g aufweist und  
20 die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt, wobei das Verhältnis der Oberflächen des Aktivmetalls und des Katalysatorträgers kleiner 0,05 ist,  
und/oder

- eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit  
25 mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen  
30 mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Anteile der Porenvolumina zu 100% addiert, ausgeschlossen ist,

sowie neue Hydrierungsprodukte erhältlich durch Hydrierung von Benzolpolycarbonsäure(derivaten) sowie deren Verwendung als Weichmacher in Kunststoffen.



L1 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2001 ACS

RN 84777-06-0 REGISTRY \*

\* Use of this CAS Registry Number alone as a search term in other STN files may result in incomplete search results. For additional information, enter HELD RN\* at an online arrow prompt (=>).

CN 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester, branched and linear  
INDEX NAME)

MF Unspecified

CI MAN, GRS

SR Commission of European Communities

LC STN Files: CHEMLIST, NIOSHTIC, RTECS\*, TOXLINE, USPATFULL

(\*File contains numerically searchable property data)

Other Sources: EINECS\*\*

(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE

RECEIVED  
SEP 16 2002  
TECH CENTER 160012900



L2 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2001 ACS

RN 71888-89-6 REGISTRY \*

\* Use of this CAS Registry Number alone as a search term in other STN files may result in incomplete search results. For additional information, enter HELP RN\* at an online arrow prompt (=>).

CN 1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-C6-8-branched alkyl esters, C7-rich (CA INDEX NAME)

MF Unspecified

CI MAN, GRS

LC STN Files: CHEMCATS, CHEMLIST, CSCHEM, PROMT, RTECS\*, TOXLINE, USPATFULL  
(\*File contains numerically searchable property data)

Other Sources: DSL\*\*, EINECS\*\*, TSCA\*\*

(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE

L3 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2001 ACS

RN 68515-48-0 REGISTRY \*

\* Use of this CAS Registry Number alone as a search term in other STN files may result in incomplete search results. For additional information, enter HELP RN\* at an online arrow prompt (=>).

CN 1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-C8-10-branched alkyl esters, C9-rich (CA INDEX NAME)

MF Unspecified

CI MAN, GRS

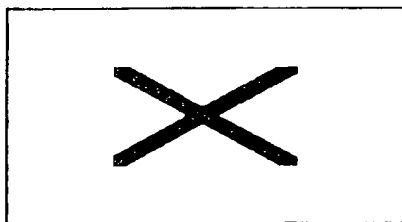
LC STN Files: BIOSIS, CA, CAPLUS, CHEMCATS, CHEMLIST, CIN, EMBASE, MEDLINE, MSDS-OHS, NIOSHTIC, PROMT, RTECS\*, TOXLINE, TOXLIT, ULIDAT, USPATFULL  
(\*File contains numerically searchable property data)  
Other Sources: DSL\*\*, EINECS\*\*, TSCA\*\*  
(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE

3 REFERENCES IN FILE CA (1967 TO DATE)

3 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1967 TO DATE)

L4 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2001 ACS  
RN 28553-12-0 REGISTRY  
CN 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisononyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)  
OTHER CA INDEX NAMES:  
CN Isononyl alcohol, phthalate (2:1) (8CI)  
CN Phthalic acid, diisononyl ester (7CI, 8CI)  
OTHER NAMES:  
CN Baylectrol 4200  
CN Diisononyl phthalate  
CN DINP  
CN ENJ 2065  
CN JAY-DINP  
CN Jayflex DINP  
CN Palatinol DINP  
CN Palatinol DN  
CN Palatinol N  
CN Phthalisocizer DINP  
CN Sansocizer DINP  
CN Vestinol 9  
CN Vestinol NN  
CN Vynecizer 90  
CN Witamol 150  
DR 58033-90-2, 105009-97-0, 41375-91-1  
MF C26 H42 O4  
CI IDS, COM  
LC STN Files: ANABSTR, BIOBUSINESS, BIOSIS, CA, CANCERLIT, CAOLD, CAPLUS,  
CBNB, CEN, CHEMCATS, CHEMLIST, CIN, CSCHM, CSNB, DETHERM\*, DIPPR\*,  
HSDB\*, IFICDB, IFIPAT, IFIUDB, MEDLINE, NIOSHTIC, PDLCOM\*, PIRA, PROMT,  
RTECS\*, TOXLINE, TOXLIT, ULIDAT, USPATFULL  
(\*File contains numerically searchable property data)  
Other Sources: DSL\*\*, EINECS\*\*, TSCA\*\*  
(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)



507 REFERENCES IN FILE CA (1967 TO DATE)  
4 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA  
508 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1967 TO DATE)  
6 REFERENCES IN FILE CAOLD (PRIOR TO 1967)

In der Patentschrift ist hier der Eintrag:

Di(nonyl)phthalats mit CAS Nr. 68515-46-8

L1 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2002 ACS

RN 68515-46-8 REGISTRY \*

\* Use of this CAS Registry Number alone as a search term in other STN files may result in incomplete search results. For additional information, enter HELP RN\* at an online arrow prompt (=>).

CN 1,2-Benzenedicarboxylic acid, hexyl ester, manuf. of, by-products from (CA INDEX NAME)

OTHER NAMES:

CN Hexyl recycle alcohol

DEF A complex combination of hydrocarbons produced by the esterification of phthalic anhydride with hexyl alcohol. It consists predominantly of C6 primary aliphatic alcohols, C6 paraffins and saturated and unsaturated C12 ethers and boiling in the range of approximately 120°C to 170°C (248°F to 338°F).

MF Unspecified

CI MAN, GRS

LC STN Files: CHEMLIST, USPATFULL

Other Sources: EINECS\*\*, NDSL\*\*, TSCA\*\*

(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE \*\*\*

L12 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2001 ACS

RN 68515-49-1 REGISTRY \*

\* Use of this CAS Registry Number alone as a search term in other STN files may result in incomplete search results. For additional information, enter HELP RN\* at an online arrow prompt (=>).

CN 1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-C9-11-branched alkyl esters, C10-rich  
(CA INDEX NAME)

MF Unspecified

CI MAN, GRS

LC STN Files: BIOSIS, CA, CAPLUS, CHEMCATS, CHEMLIST, CIN, MEDLINE,  
MSDS-OHS, PROMT, RTECS\*, TOXLINE, TOXLIT, USPATFULL  
(\*File contains numerically searchable property data)

Other Sources: DSL\*\*, EINECS\*\*, TSCA\*\*

(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE

1 REFERENCES IN FILE CA (1967 TO DATE)

1 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1967 TO DATE)

LS ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2001 ACS

RN 68515-42-4 REGISTRY \*

\* Use of this CAS Registry Number alone as a search term in other STN files may result in incomplete search results. For additional information, enter HELP RN\* at an online arrow prompt (=>).

CN 1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-C7-11-branched and linear alkyl esters  
(CA INDEX NAME)

MF Unspecified

CI MAN, GRS

LC STN Files: CHEMLIST, CIN, MSDS-OHS, PROMT, TOXLINE, USPATFULL

Other Sources: DSL\*\*, EINECS\*\*

(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE

There are 0 structures for this REG-No in file REGISTRY!

L2 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2002 ACS

RN 111381-89-6 REGISTRY \*

\* Use of this CAS Registry Number alone as a search term in other STN files may result in incomplete search results. For additional information, enter HELP RN\* at an online arrow prompt (=>).

CN 1,2-Benzenedicarboxylic acid, heptyl nonyl ester, branched and linear (CA INDEX NAME)

MF Unspecified

CI MAN, GRS

SR US Environmental Protection Agency

LC STN Files: CHEMLIST, MSDS-OHS, PROMT, USPATFULL

Other Sources: DSL\*\*, TSCA\*\*

(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE \*\*\*

L3 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2002 ACS

RN 111381-90-9 REGISTRY \*

\* Use of this CAS Registry Number alone as a search term in other STN files may result in incomplete search results. For additional information, enter HELP RN\* at an online arrow prompt (=>).

CN 1,2-Benzenedicarboxylic acid, heptyl undecyl ester, branched and linear  
(CA INDEX NAME)

MF Unspecified

CI MAN, GRS

SR US Environmental Protection Agency

LC STN Files: CHEMLIST, PROMT, USPATFULL

Other Sources: DSL\*\*, TSCA\*\*

(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE \*\*\*



L4 ANSWER 1.OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2002 ACS

RN 111381-91-0 REGISTRY \*

\* Use of this CAS Registry Number alone as a search term in other STN files may result in incomplete search results. For additional information, enter HELP RN\* at an online arrow prompt (=>).

CN 1,2-Benzenedicarboxylic acid, nonyl undecyl ester, branched and linear  
(CA INDEX NAME)

MF Unspecified

CI MAN, GRS

SR US Environmental Protection Agency

LC STN Files: CHEMLIST, PROMT, USPATFULL

Other Sources: DSL\*\*, TSCA\*\*

(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE \*\*\*

L5 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2002 ACS

RN 68515-44-6 REGISTRY \*

\* Use of this CAS Registry Number alone as a search term in other STN files may result in incomplete search results. For additional information, enter HELP RN\* at an online arrow prompt (=>).

CN 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diheptyl ester, branched and linear (CA INDEX NAME)

MF Unspecified

CI MAN, GRS

LC STN Files: CHEMCATS, CHEMLIST, MSDS-OHS, PROMT, USPATFULL

Other Sources: DSL\*\*, EINECS\*\*, TSCA\*\*

(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE \*\*\*

L9 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2001 ACS

RN 68515-45-7 REGISTRY \*

\* Use of this CAS Registry Number alone as a search term in other STN files may result in incomplete search results. For additional information, enter HELP RN\* at an online arrow prompt (=>).

CN 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dinonyl ester, branched and linear (CA INDEX NAME)

MF Unspecified

CI MAN, GRS

LC STN Files: CHEMLIST, MSDS-OHS, PROMT, TOXLINE, USPATFULL

Other Sources: DSL\*\*, EINECS\*\*, TSCA\*\*

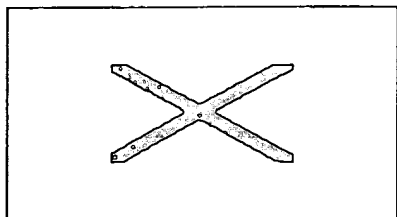
(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE

L16 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT ACS  
RN 3648-20-7  
L16 HAS NO ANSWERS

Richtige Reg.-No ist wohl 3648-20-2

L6 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2002 ACS  
RN 3648-20-2 REGISTRY  
CN 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diundecyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)  
OTHER CA INDEX NAMES:  
CN Phthalic acid, diundecyl ester (7CI, 8CI)  
CN Undecyl alcohol, phthalate  
CN Undecyl alcohol, phthalate (2:1)  
OTHER NAMES:  
CN Bisoflex DUP  
CN Di-n-undecyl phthalate  
CN Diundecyl phthalate  
CN DUP  
CN Jayflex L 11P  
CN Sansocizer DUP  
FS 3D CONCORD  
DR 154766-25-3  
MF C30 H50 O4  
CI COM  
LC STN Files: BEILSTEIN\*, BIOSIS, CA, CAOLD, CAPLUS, CHEMCATS, CHEMLIST,  
CIN, CSCHEM, DIPPR\*, HSDB\*, IFICDB, IFIPAT, IFIUDB, NIOSHTIC, PROMT,  
RTECS\*, SPECINFO, TOXCENTER, ULIDAT, USPATFULL  
(\*File contains numerically searchable property data)  
Other Sources: DSL\*\*, EINECS\*\*, TSCA\*\*  
(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)



\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

170 REFERENCES IN FILE CA (1967 TO DATE)  
3 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA  
170 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1967 TO DATE)  
3 REFERENCES IN FILE CAOLD (PRIOR TO 1967)

L6 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT ACS  
RN 98515-43-5  
L6 HAS NO ANSWERS

Richtige Reg.-No ist wohl 68515-43-5

L7 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2001 ACS  
RN 68515-43-5 REGISTRY \*

\* Use of this CAS Registry Number alone as a search term in other STN files may result in incomplete search results. For additional information, enter HELP RN\* at an online arrow prompt (=>).

CN 1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-C9-11-branched and linear alkyl esters  
(CA INDEX NAME)

MF Unspecified

CI MAN, GRS

LC STN Files: CHEMLIST, MSDS-OHS

Other Sources: DSL\*\*, EINECS\*\*, TSCA\*\*

(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE